

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

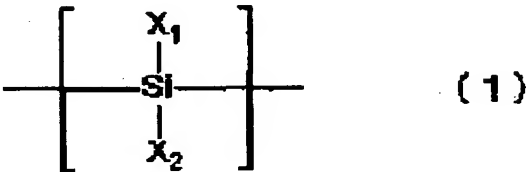
(11)Publication number : 2003-321546
(43)Date of publication of application : 14.11.2003

(51)Int.Cl. C08G 77/60
C09K 11/06
H05B 33/02
H05B 33/10
H05B 33/14

(21)Application number : 2002-126731 (71)Applicant : NIPPON HOSO KYOKAI <NHK>
SHOWA DENKO KK
(22)Date of filing : 26.04.2002 (72)Inventor : TOKITO SEIJI
SHIRANE HIROO
KAMAIKE MOTOAKI

(54) PHOSPHORESCENT POLYMER COMPOUND AND LIGHT-EMITTING MATERIAL AND ORGANIC EL ELEMENT USING THE SAME

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a stable organic polymer compound emitting phosphorescent light in extremely high efficiency and provide a light-emitting material and an organic EL element produced by using the organic polymer compound.
SOLUTION: The phosphorescent polymer compound contains a phosphorescent unit as a phosphorescent repeating unit and a repeating unit of formula (1) (X1 and X2 are each independently H, a halogen atom, an alkyl, an alkoxy, amino, cyano, carboxy, carbonyl, hydroxy, an aryl, an aryloxy, a heteroaryl or a 1-50C organic group which may contain hetero-atoms).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-321546

(P2003-321546A)

(43) 公開日 平成15年11月14日 (2003. 11. 14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 G 77/60		C 0 8 G 77/60	3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06	6 8 0 4 J 0 3 5
H 0 5 B 33/02		H 0 5 B 33/02	
33/10		33/10	
33/14		33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2002-126731(P2002-126731)

(22) 出願日 平成14年4月26日 (2002. 4. 26)

(71) 出願人 000004352

日本放送協会

東京都渋谷区神南2丁目2番1号

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 時任 静士

東京都世田谷区砧一丁目10番11号 日本放

送協会 放送技術研究所内

(74) 代理人 100070150

弁理士 伊東 忠彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燐光発光性高分子化合物ならびにこれを用いた発光材料および有機E L素子

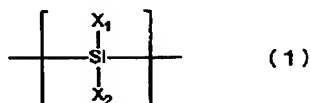
(57) 【要約】

【課題】 安定で、超高効率の燐光発光を有する有機高分子化合物およびこの有機高分子化合物を用いた発光材料、有機E L素子を提供する。

【解決手段】 燐光発光性高分子化合物は、燐光を発光する繰り返し単位である燐光発光性単位と下記の式

(1) で表される繰り返し単位とを含む。

【化1】

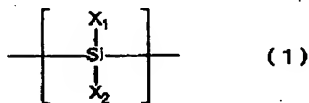


(式中、X₁ および X₂ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、カルボキシキル基、カルボニル基、水酸基、アリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリール基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～50の有機基を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 燐光を発光する繰り返し単位である燐光発光性単位と下記式(1)で表される繰り返し単位とを含むことを特徴とする燐光発光性高分子化合物。

【化1】



(式中、X₁ および X₂ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、カルボキシキル基、カルボニル基、水酸基、アリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリール基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～50の有機基を表す。)

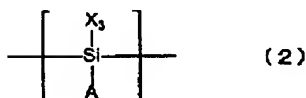
【請求項2】 前記燐光発光性単位の繰り返し数m、および前記式(1)で表される繰り返し単位の繰り返し数nは、

$$0.0001 \leq m / (m+n) \leq 0.5$$

の関係を満たすことを特徴とする請求項1に記載の燐光発光性高分子化合物。

【請求項3】 前記燐光発光性単位が下記の式(2)で表される請求項1または2に記載の燐光発光性高分子化合物。

【化2】



(式中、X₃ は水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、カルボキシキル基、カルボニル基、水酸基、アリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリール基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1～50の有機基を表す。Aは燐光発光性の有機基を表す。)

【請求項4】 前記燐光発光性単位または前記燐光発光性の有機基は、遷移金属または希土類金属の錯体構造を有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の燐光発光性高分子化合物。

【請求項5】 有機溶剤または水に可溶であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の燐光発光性高分子化合物。

【請求項6】 重合度が、5～5000であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の燐光発光性高分子化合物。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項に記載の燐光発光性高分子化合物を含むことを特徴とする発光材料。

【請求項8】 さらに電子輸送性の有機化合物を含むことを特徴とする請求項7記載の発光材料。

【請求項9】 一対の陽極と陰極に挟まれた一または複数の有機高分子層を含む有機EL素子において、前記有機高分子層の少なくとも一層は、請求項7または8に記載の発光材料を用いることを特徴とする有機EL素子。

【請求項10】 前記陽極は、プラスチック基板上に形成されることを特徴とする請求項9記載の有機EL素子。

【請求項11】 前記有機高分子層は、塗布法により形成されることを特徴とする請求項9または10に記載の有機EL素子。

【請求項12】 請求項9～11のいずれか1項に記載の有機EL素子と薄膜トランジスタを組み合わせてなるアクティブマトリックス方式の表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は発光材料および有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 有機EL素子は、蛍光有機化合物あるいは燐光有機化合物を含む有機薄膜を陰極と陽極ではさんだ構造を有し、前記有機薄膜に電子とホールを注入して再結合させることにより有機分子の励起状態(励起子)を生成させ、この励起状態が基底状態へ戻る際の光放出(蛍光・燐光)を利用するデバイスである。

【0003】 有機EL素子の特徴は、10V程度の低い印加電圧で10000cd/m²以上の高輝度を実現でき、かつ有機化合物を選択することで青から赤までの発光が実現できることである。有機EL素子は、自発光であるため視野角依存性がなく視認性に優れた表示が可能となる。そのため、有機EL素子は次世代のフルカラーディスプレイへの応用が期待されている。

【0004】 最も単純な有機EL素子は発光層が陽極と陰極で挟まれた構造となっているが、発光効率を高めるため発光層の両側に電子輸送層とホール輸送層が挿入された3層構成の有機EL素子が代表的である。

【0005】 有機分子の励起状態には一重項と三重項があり、電氣的励起の場合にはその生成確率は0.25対0.75である。蛍光は一重項励起状態からの発光であるのに対し、燐光は三重項励起状態からの発光である言われている。なお、一般にはこの三重項励起状態からの失活は光を出さない無放射の過程で起こる。

【0006】 上記のように一重項の生成確率は0.25であるため蛍光発光の有機化合物を用いた有機EL素子では高々5%の発光量子効率が限界である。一方、三重項の生成確率は0.75であるため燐光発光では蛍光発光の場合の約3倍の発光効率が期待できる。

【0007】 最近、ごく特殊な有機化合物が室温で燐光発光することが報告され(Appl. Phys. Lett., 75巻, 4頁(1999))、これを用いた有機EL素子で高効率発光が実現されている。

【0008】この有機化合物に含まれる燐光発光性化合物は白金やイリジウムを中心に有する金属錯体であり、カルバゾール系やトリアゾール系化合物をホスト層として数%の濃度でドーピングされる。素子構成を工夫することで20%近い高効率発光も達成されており、発光の超高効率化の方法として注目されている。

【0009】一方、大画面化、高精細化および低コスト化に有利とされる高分子型有機EL素子の研究も活発に進められている。高分子は有機溶媒等に可溶であるため、溶液からの塗布法、たとえばスピンコート法、印刷法、インクジェット法が適用できる。特に、インクジェット法は将来性のあるディスプレイ製造法として注目されている。

【0010】このような高分子型有機EL素子においても、燐光発光を活用することができれば発光の高効率化が期待できる。

【0011】例えば、ホール輸送性であるポリビニルカルバゾールをホスト材料として、電子輸送性のオキサジアゾール化合物を30質量%と燐光発光性化合物であるイリジウム錯体を数パーセントの濃度で混合した発光層を用いた高分子分散型発光素子(EL素子)が報告されている。

【0012】この場合、発光効率を支配する発光機構は、ポリビニルカルバゾールの一重項と三重項励起状態から燐光発光性化合物へのエネルギー移動、あるいは燐光発光性化合物分子上での電子-ホール再結合による直接励起が推測されている。いずれにせよ、燐光発光性化合物を高効率で発光させるにはホスト材料の一重項と三重項状態のエネルギー準位が燐光発光性化合物のものより高いこと、さらにはバンドギャップが大きいことが重要となる。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の高分子型有機EL素子は、燐光発光が緑や赤色などエネルギー的に低い場合は別として、青色のように高いエネルギーの場合、適切なホスト材料の選定が困難となるという問題がある。また、ポリビニルカルバゾールのホール移動度は 10^{-6} cm/Vs程度しかなく、ホール移動度としては不十分である。このため、電子あるいはホールの高い輸送能力を有し、一重項および三重項励起準位が高く、基底準位とのエネルギー差が大きいホスト材料の開発が望まれている。

【0014】また、高分子分散型発光素子(EL素子)の場合には、ホスト材料に分散されている低分子材料が偏析や相分離を起こすという問題があり、長期安定性に優れた高分子系発光材料の開発が望まれている。

【0015】本発明は、上記の問題に鑑みてなされたものであり、有機EL素子の材料として使用され、安定で、超高効率の燐光発光を有する有機高分子化合物、特に青色の超高効率の燐光発光を可能とする有機高分子化

合物を提供することを課題とする。

【0016】また本発明は、この有機高分子化合物を用いた発光材料、有機EL素子および表示装置を提供することを課題とする。

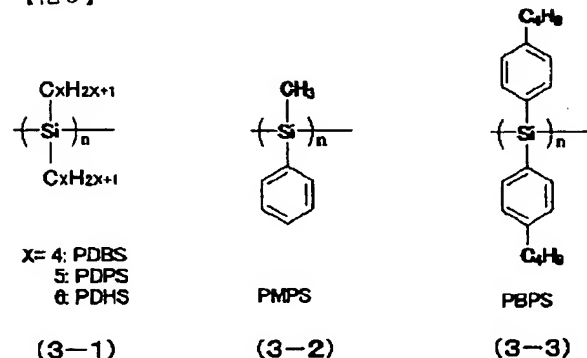
【0017】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記の課題を解決するために、ホール輸送性に優れかつ大きなバンドギャップを有するシリコン系高分子(ポリシラン)に着目した。

【0018】ポリシランは、 σ 共役シリコン一次元鎖を主鎖骨格とし、側鎖にアルキル基やアリアル基などの置換基を持つ高分子である。ポリシランは、シリコン一次元鎖に沿って非局在化した擬一次元的な電子系を持つため 10^{-4} cm/Vsオーダーの高いホール移動度を示す。これはポリビニルカルバゾールより2桁も高い値である。また、ポリシランは、この擬一次元励起子に基づく近紫外発光を示すことが知られている。これはポリシランが大きなバンドギャップを有していることを示している。その電子構造は下記の式(3-1)~(3-3)に示すように、置換基の構造を変えることにより変化させることができる。

【0019】

【化3】



PDBS(ポリ(ジブチルシラン))のバンドギャップは5.3 eVで、一方、PBPS(ポリ(ビス(4-ブチルフェニル)シラン))は4 eVである。それに対応して伝導帯(最低非占有分子軌道に対応)と価電子帯(最高占有分子軌道に対応)の準位が変わる。また、ポリシランは側鎖の置換が容易であり分子設計の自由度が高い。

【0020】以上のことより、燐光発光のホスト材料としてポリシランを用い、その燐光発光に適した電子構造をホスト材料であるポリシランに持たせることにより、効率的な燐光発光が可能となり、連続駆動や過熱でも安定な表示素子を提供できると考えられる。

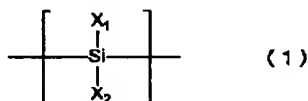
【0021】また、ポリシランは有機溶剤に可溶で、その溶液から塗布法で基板上に成膜できるため、ポリシランを利用することは低コストで大面積のデバイスを作製するのに有利であると考えられる。

【0022】上記の考えに基づき、本発明者らはシリコン系高分子（ポリシラン）の高分子鎖に燐光発光性の化学構造単位を導入することにより新しい燐光発光性高分子化合物を発明するに至った。

【0023】すなわち、本発明は、（１）燐光を発光する繰り返し単位である燐光発光性単位と下記の式（１）で表される繰り返し単位とを含むことを特徴とする燐光発光性高分子化合物

【0024】

【化４】



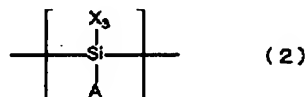
（式中、X₁ および X₂ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、カルボキシキル基、カルボニル基、水酸基、アリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリール基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数１～５０の有機基を表す。）

（２）前記燐光発光性単位の繰り返し数 m、および前記式（１）で表される繰り返し単位の繰り返し数 n は、 $0.0001 \leq m / (m + n) \leq 0.5$ の関係を満たすことを特徴とする上記の燐光発光性高分子化合物

（３）前記燐光発光性単位が下記の式（２）で表される上記の燐光発光性高分子化合物

【0025】

【化５】



（式中、X₃ は水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、カルボキシキル基、カルボニル基、水酸基、アリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリール基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数１～５０の有機基を表す。A は燐光発光性の有機基を表す。）

（４）前記燐光発光性単位または前記燐光発光性の有機基は、遷移金属または希土類金属の錯体構造を有することを特徴とする上記の燐光発光性高分子化合物

（５）有機溶剤または水に可溶であることを特徴とする上記の燐光発光性高分子化合物

（６）重合度が、５～５０００であることを特徴とする上記の燐光発光性高分子化合物

（７）上記の燐光発光性高分子化合物を含むことを特徴とする発光材料

（８）さらに電子輸送性の有機化合物を含むことを特徴とする上記の発光材料

（９）一対の陽極と陰極に挟まれた一または複数の有機高分子層を含む有機ＥＬ素子において、前記有機高分子層の少なくとも一層は、上記の発光材料を用いることを特徴とする有機ＥＬ素子

（１０）前記陽極は、プラスチック基板上に形成されることを特徴とする上記の有機ＥＬ素子

（１１）前記有機高分子層は、塗布法により形成されることを特徴とする上記の有機ＥＬ素子

（１２）上記の有機ＥＬ素子と薄膜トランジスタを組み合わせてなるアクティブマトリックス方式の表示装置である。

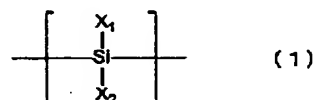
【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。

【0027】本発明により、燐光を発光する繰り返し単位である燐光発光性単位と下記式（１）で表される繰り返し単位とを含む燐光発光性高分子化合物が提供される。

【0028】

20 【化６】



（式中、X₁ および X₂ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、カルボキシキル基、カルボニル基、水酸基、アリール基、アリールオキシ基、またはヘテロ原子を有してもよい炭素数１～５０の有機基を表す。）

30 式（１）における X₁ および X₂ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基（好ましくは炭素数１～２０、より好ましくは炭素数１～１２であり、例えばメチル、エチル、i s o -プロピル、t e r t -ブチル、n -オクチル、n -デシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数１～２０、より好ましくは炭素数１～１２であり、例えばメトキシ、エトキシ、i s o -プロポキシ、t e r t -ブトキシなどが挙げられる。）、アミノ基、シアノ基、カルボキシキル基、カルボニル基、水酸基、アリール基（好ましくは炭素数６～３０、より好ましくは炭素数６～２０、例えばフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基などが挙げられる。）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数６～３０、より好ましくは炭素数６～２０であり、例えばフェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アントラセニルオキシ基、ピレニルオキシ基などが挙げられる。）、ヘテロアリール基（好ましくは酸素原子、窒素原子、硫黄原子のいずれかを含み、好ましくは炭素数１～５０、より好ましくは炭素数１～３０であり、例えばイミダゾリル基、ピリジル基、フリル基、ピペリジル基、ベンズオキ

サゾリル基、チエニル基、トリアゾリル基、カルバゾリル基などが挙げられる。) またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1~50の有機基を表す。これらの基は、更に置換されていてもよい。

【0029】本発明の燐光発光性高分子化合物は、上記のように共重合体であるため、以下、単に共重合体とよぶ。

【0030】本発明の共重合体(燐光発光性高分子化合物)は、安定で、超高効率の燐光発光を有する。

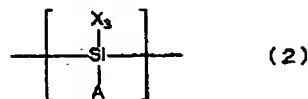
【0031】本発明の共重合体における燐光発光性の繰返し単位の繰返し数を m 、また式(1)の繰返し単位の繰返し数を n としたとき、 $m/(m+n)$ の値は0.0001~0.5であり、好ましくは0.001~0.1である。この値が大きくなると、すなわち燐光発光単位の割合が高くなると濃度消光と呼ばれる現象が起こり発光効率が低下する。また、燐光発光単位は、高分子鎖内にランダムに導入されるが、均等間隔で導入されるかあるいはブロック体として導入される方が望ましい場合もある。

【0032】本発明の共重合体における燐光発光単位は高分子鎖の主鎖として導入されても、または側鎖として導入されてもよい。燐光発光単位が高分子鎖の側鎖として導入される場合には、燐光性発光単位が下記式

* (2) で表される構造であることが好ましい。

【0033】

【化7】

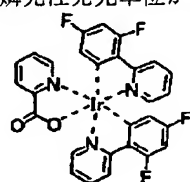


(式中、 X_3 は水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、カルボキシキル基、カルボニル基、水酸基、アリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリール基またはヘテロ原子を有してもよい炭素数1~50の有機基を表す。Aは燐光発光性の有機基を表す。)

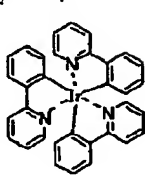
本発明の共重合体(燐光発光性高分子化合物)が高い発光効率を有するためには、燐光発光単位は遷移金属または希土類金属の錯体の一価基、二価基または三価基であることが望ましい。燐光発光単位の例として下記式(4-1)~(4-5)に示すような有機系配位子を持つ金属錯体が挙げられるが、本発明は何らこれらに限定されるものではない。

【0034】

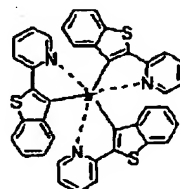
【化8】



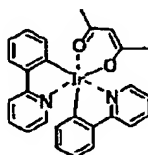
(4-1)



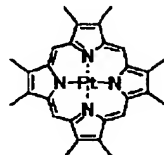
(4-2)



(4-3)



(4-4)



(4-5)

上記の遷移金属錯体および希土類金属錯体に使用される配位子としては、アセチルアセトナート、2, 2'-ビピリジン、4, 4'-ジメチル-2, 2'-ビピリジン、1, 10-フェナントロリン、2-フェニルピリジン、ポルフィリン、フタロシアニン、ピリミジン、キノリン及び/またはこれらの誘導体などを例示することができるが、何らこれらに限定されるものではない。これらの配位子は、1つの錯体について1種類または複数種類が配位される。また、上記の錯体化合物として二核錯体あるいは多核錯体や、2種類以上の錯体の複錯体を使用することもできる。

【0035】上記の遷移金属錯体に使用される遷移金属

としては、周期表において第1遷移元素系列は原子番号21のScから原子番号30のZnまでを、第2遷移元素系列は原子番号39のYから原子番号48のCdまでを、第3遷移元素系列は原子番号72のHfから原子番号80のHgまでを含める。

【0036】また上記の希土類金属錯体に使用される希土類金属としては、周期表において原子番号57のLaから原子番号71のLuまでを含める。

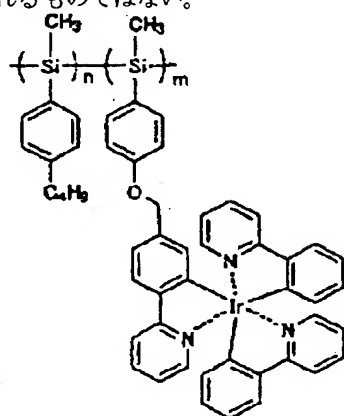
【0037】具体的な共重合体(高分子)の構造として、燐光発光単位が高分子鎖の側鎖として導入されているものの例を式(5-1)~(5-4)に、また燐光発光単位が高分子鎖の主鎖として導入されているものの例

9

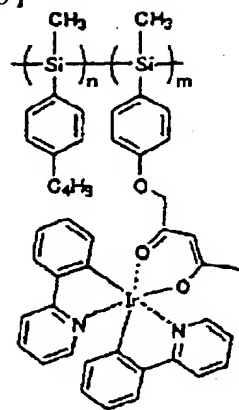
を下記式(6-1)および(6-2)に示すが、本発明は何らこれらに限定されるものではない。

*【0038】

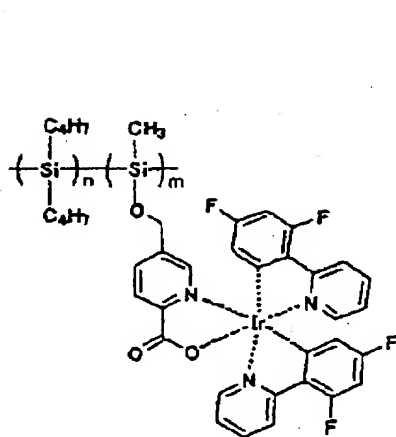
*【化9】



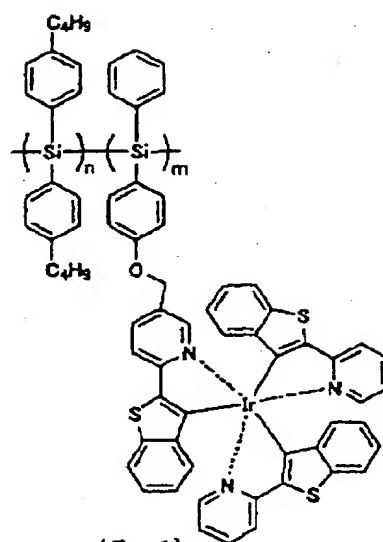
(5-1)



(5-2)



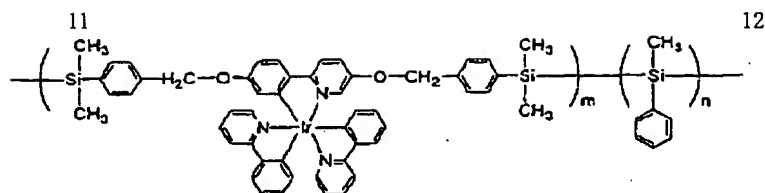
(5-3)



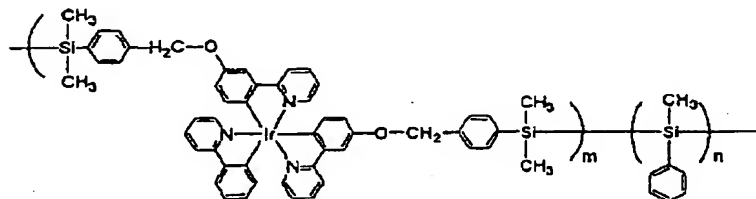
(5-4)

【0039】

【化10】



(5-1)



(5-2)

本発明の共重合体（高分子化合物）においては、燐光単位の電子構造に対応してポリシラン単位における置換基を選択する。例えば、赤色発光を示す式（5-4）の場合は、バンドギャップの小さなPBPSを主たる構造として選択し、青色発光を示す式（5-3）の場合は、バンドギャップの大きなPDBSを主たる構造として選択する。尚、ここでの主たる構造とは式（1）の（ ）_nの部分指す。

【0040】本発明の共重合体（高分子化合物）は、重合度が5～5000であることが好ましい。重合度が5より小さいと、均一な膜の形成が困難になり、また結晶化が起り易く膜の安定性が悪くなる。また重合度が5000より大きい高分子は、生成が困難であり、有機溶剤に溶けにくくなる。従って重合度を5～5000とすることで、均一かつ安定な膜を成膜することができる。

【0041】本発明の共重合体（燐光発光性高分子化合物）は有機溶媒等に可溶で、塗布法で基板上に均一な薄膜を形成できる。また、印刷法やインクジェット法による三原色のパターン形成も可能となる。

【0042】次に、本発明の共重合体（燐光発光性高分子化合物）の製造方法について説明する。なお本発明は何らこれらに限定されるものではない。

【0043】本発明の高分子化合物は、種々の公知の方法で合成可能である。

【0044】例えば、燐光発光単位を高分子鎖の側鎖として導入する場合には、まず次のような燐光発光単位前駆体を合成する。即ち、燐光発光性を示す遷移金属錯体配位子の一つにアルキル基、水酸基、カルボニル基、アミノ基、イソシアナート基、ハロゲン類などの官能基類を一つ以上導入する。遷移金属錯体に対してこれらの官能基を導入してもよいが、配位子にこれらの官能基を導入した化合物を合成してから配位子置換や二核錯体を経由した錯体合成法を利用して所望の官能基導入遷移金属錯体を合成することもできる。次にポリシラン単位に組み込むための官能基となるジクロロシランやトリクロロ

シランのような構造の化合物を先の官能基導入遷移金属錯体に対して結合させる。これにより遷移金属配位子とジクロロシラン間にはアルキル結合、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合など適当な鎖長の適当な結合基を介して結合される。この合成法により燐光発光単位前駆体となるジクロロシラン誘導体あるいはトリクロロシラン誘導体が合成される。

【0045】さらにこの燐光発光単位前駆体と、ジシクロジメチルシラン、ジクロロメチルフェニルシランなどの適当なジクロロシラン類の一つあるいは複数個を選び、これらをベンゼン、トルエン、キシレンなど適当な有機溶媒中で、ナトリウムなど適当な金属存在下で反応させることにより本発明の共重合体（高分子）を製造することができる。この時、燐光発光単位前駆体とジクロロシラン類の濃度、比率や、溶媒の種類、金属の量、反応時間、反応温度等の反応条件を変えることで、燐光発光単位の濃度比や高分子の分子量や分子量分散等が異なる多種多様な高分子を作り出すことが出来る。即ち、燐光発光単位の割合を全高分子単位に対して0.0001～0.5にすることが出来、またこの高分子化合物の重合度を5～5000に調節することが可能である。

【0046】あるいは燐光発光単位を高分子鎖の主鎖に導入する場合には、まず次のような燐光発光単位前駆体を合成する。即ち、燐光発光性を示す遷移金属錯体配位子の複数の配位子に各々アルキル基、水酸基、カルボニル基、アミノ基、イソシアナート基、ハロゲン類などから選ばれる官能基類を導入する。遷移金属錯体に対してこれらの官能基を導入してもよいが、配位子にこれらの官能基を導入した化合物を合成してから配位子置換や二核錯体を経由した錯体合成法を利用して所望の官能基導入遷移金属錯体を合成することもできる。次に各々の配位子に対して高分子単位に組み込むための官能基となるモノクロロシランのような構造の化合物を先の官能基導入遷移金属錯体に結合させる。これにより遷移金属配位子とモノクロロシラン間にはアルキル結合、エーテル結

合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合などの適当な鎖長の適当な結合基を介して結合される。この合成法により一分子中にモノクロロシラン部位を複数個有するような燐光性発光単位前駆体となる化合物が合成される。

【0047】さらにこの燐光発光単位前駆体と、ジクロロジメチルシラン、ジクロロメチルフェニルシランなどの適当なジクロロシラン類の一つあるいは複数個選
10 び、これらをベンゼン、トルエン、キシレンなど適当な有機溶媒中で、ナトリウムなど適当な金属存在下で反応させることにより本発明の共重合体（高分子）を製造することができる。先に挙げたジクロロシランを用いた場合と同様に、応条件を変えることで燐光発光単位の濃度比や高分子の分子量や分子量分散等が異なる多種多様な高分子を作り出すことが出来、燐光発光単位の割合を全高分子単位に対して0.0001~0.5、高分子化合物の重合度を5~5000に調節することが可能である。

【0048】なお燐光発光単位を高分子に導入する方法としては、遷移金属錯体の配位子部分を先に合成して、
20 上記重合方法と同様に適当なジクロロシラン類と反応させた後に、配位子部分に遷移金属を錯化させて所望の高分子類を得る方法もある。

【0049】またポリシランの重合法としては、脱塩素縮合法以外にも脱水素縮合法、アニオン重合法、電気化学的重合法などが知られており（有機ケイ素材料科学の新展開：シーエムシー）、これらを応用することにより、
30 各々適当な高分子単位を準備し、それらを組み合わせることで目的とする高分子を合成することも可能である。得られた高分子はこのまま用いても良いが、再沈殿、カラムクロマトグラフィーなどその物性に適した適当な精製方法を一回あるいは複数回繰り返すことにより、より純度の高い高分子とすることが出来る。

【0050】次に、本発明の共重合体（燐光発光性高分子化合物）を含有する発光材料に関して説明する。

【0051】本発明の共重合体（高分子化合物）はそのまま有機EL素子用の発光材料として用いることができる。また、電子輸送性を補うために他の電子輸送性化合物を混合して組成物とし、これを発光材料として用い
40 ることもできる。

【0052】ここで、本発明の共重合体（高分子化合物）に混合する電子輸送性化合物は低分子化合物および高分子化合物のいずれでもよい。本発明の高分子化合物に混合する低分子の電子輸送性化合物としては、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリアジン誘導体、有機金属錯体化合物などを例示することができるが、何らこれらに限定されるものではない。また、本発明の高分子化合物に混合する高分子の電子輸送性化合物としては、上記の低分子の電子輸送性化合物に重合性官能基を導入して高分子化したも
50

の、例えば特開平10-1665号公報に開示されているポリPBD（PPBD）などを例示することができるが、何らこれに限定されるものではない。

【0053】また、本発明の共重合体（高分子化合物）を成膜して得られる膜の物性等を改良する目的で、本発明の高分子化合物に発光特性には関与しない高分子化合物を混合して組成物とし、これを発光材料として用いることもできる。例えば、得られる膜に柔軟性を付与するためにPMMA（ポリメチルメタクリレート）を混合することなどを挙げることができるが、何らこれに限定されるものではない。

【0054】次に、本発明の共重合体（燐光発光性高分子化合物）を含有する発光材料を用いた有機EL素子について説明する。

【0055】本発明の高分子化合物を含む発光材料を発光層とする有機EL素子の構成は、一対の陽極と陰極の間に順次、（1）ホール輸送層／発光層／電子輸送層、（2）ホール輸送層／発光層、（3）発光層／電子輸送層、（4）発光層のみ、のいずれかを設ければよいが、
発光効率を高めるためには、発光層と電子輸送層および／またはホール輸送層との積層構成が好ましい。

【0056】ホール輸送層を形成するホール輸送材料としては芳香族3級アミン誘導体であるトリフェニルアミンおよびその多量体、N-ビニルカルゾールなどの既知のホール輸送材料が使用できる。また、ポリパラフェニレンビニレン、ポリジアルキルフルオレンなども使用できる。電子輸送層を形成する電子輸送材料としては、前述したオキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリアジン誘導体、有機金属錯体化合物などの既知の電子輸送材料が使用できる。

【0057】また、陽極からホール輸送層または発光層へのホール注入効率を向上させる目的で、陽極とホール輸送層または発光層の間にホール注入層を挿入してもよい。

【0058】ホール注入層を形成するホール注入材料としては、ポリチオフェン誘導体、ポリピロール誘導体、ポリアニリン誘導体などの導電性高分子が使用できる。特にポリチオフェン誘導体であるポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）とポリスチレンスルホン酸（PPS）の混合体は効果的なホール注入層を形成できる点から好ましい。

【0059】陽極は、一般にはガラス基板上に形成され、光を透過させる材料を用いる。ITO、酸化インジウム、酸化スズ又は酸化インジウム酸化亜鉛合金が好ましい。また、金、白金、銀マグネシウム等の金属の薄膜を用いてもよい。ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、およびそれらの誘導体からなる導電性高分子も使用可能である。

【0060】陰極には仕事関数の低いLi、N等のアルカリ金属やMg、Ca等のアルカリ土類金属を用いるの

が、電子注入性の観点から好ましい。また、安定なAlを用いるのも好ましい。安定性と電子注入性を両立させるために2種以上の材料を含む層にしてもよく、それらの材料については特開平2-15585号公報、特開平5-121172号公報等に記載されている。セシウム、バリウム、カルシウム、ストロンチウム等のアルカリ金属やアルカリ土類金属薄層(0.01~100nm程度)、あるいはLiFやLi₂Oなどのアルカリ金属化合物やCaF₂やSrF₂などのアルカリ土類金属化合物をAlと陰極に隣接する有機層との間に挿入しても良い。

【0061】陽極と陰極は、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法等の公知の方法で形成できる。また、電極(特に透明電極)のパターニングは、フォトリソグラフィ等による化学的エッチング、レーザー等を用いた物理的エッチング等により行うのが好ましい。また、マスクを重ねて真空蒸着やスパッタリング等を行なってパターニングしてもよい。

【0062】本発明の有機EL素子の透明基板として通常のガラス基板の他にプラスチックや金属フィルムなどの湾曲する基板を使用することができる。金属フィルムの場合には有機あるいは無機の絶縁層をコートしてから使用する。基板として用いるプラスチックは耐熱性、寸法安定性、耐溶剤性、電気絶縁性、加工性、低通気性及び低吸湿性に優れていることが必要である。フレキシブルな基板を用いることでフレキシブルな有機EL素子を提供できる。

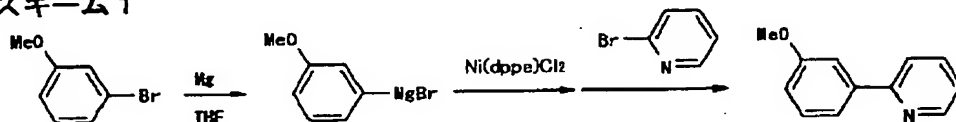
【0063】基板の電極側の面、電極と反対側の面、又はその両方に透湿防止層(ガスバリア層)を設置するのが好ましい。透湿防止層を構成する材料としては窒化ケイ素や酸化ケイ素等の無機物が好ましい。透湿防止層は高周波スパッタリング法等により成膜できる。

【0064】基板上に形成した有機EL(有機発光)画素ごとに2個以上のトランジスタを配置し、そのトランジスタによるアドレスと駆動によってアクティブタイプの表示素子が提供できる。このトランジスタを、有機化合物を活性層に用いた有機トランジスタにすることで、プラスチック基板への適用も可能となる。

【0065】

【実施例】以下に本発明について代表的な例を示し、更に具体的に説明する。尚、これらは説明のための単なる例示であって、本発明は何らこれらに限定されるもので*

スキーム1



次いで3-MeO-PPyのメトキシ基を常法に従い加水分解した。即ち、下記スキーム(2)に示すように、3-MeO-PPy 16.0g(86.4mmol)

*はない。

<測定装置等>

1) 1H-NMR

日本電子(株)製 JNM EX270

270MHz 溶媒: 重クロロホルムまたは重ジメチルスルホキシド

2) 元素分析装置

RECO社製 CHNS-932型

3) GPC測定(分子量測定)

10 カラム: Shodex KF-G+KF804L+KF802+KF801

溶離液: テトラヒドロフラン(THF)

温度: 40℃

検出器: RI(Shodex RI-71)

<試薬類>特に断らない限り、市販品(特級)を精製することなく使用した。

(実施例1-1)ジクロロメチルフェニルシラン誘導

体: (2-(3-(4-ジクロロメチルシリルフェニル)メチルオキシ)フェニル)ピリジンビス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)の合成

常法に従い2-(3-メトキシフェニル)ピリジン(3-MeO-PPy)を合成した。即ち、下記スキーム

(1)に示すように、常法によりアルゴン気流下において3-ブロモアニソール22.4g(120mmol)から脱水テトラヒドロフラン(THF)中でマグネシウム(Mg)3.4gを用いて(3-メトキシフェニル)マグネシウムブロマイドを合成し、これを2-ブロモピリジン15.8g(100mmol)と(1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン)ジクロロニッケル(II)(Ni(dppe)Cl₂) 1.8gの脱水THF溶液に徐々に添加し50℃で1時間攪拌した。反応液に5%塩酸水溶液250mlを加えた後、クロロホルムで目的物を抽出し、有機層を減圧下に蒸留した。無色透明の液体として3-MeO-PPyを17.4g(93.9mmol)得た。同定は¹H-NMRとCHN元素分析で行った。¹H NMR(270MHz, CDCl₃), ppm: 8.68(d, 1H), 7.72(m, 2H), 7.59(s, 1H), 7.54(d, 1H), 7.37(t, 1H), 7.22(d, 1H), 6.97(d, 1H), 3.89(s, 3H). E.A.: C 77.44, H 6.01, N 7.53. Calcd: C 77.81, H 5.99, N 7.56.

【0066】

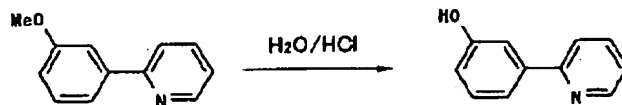
【化11】

を濃塩酸中に溶解させ密閉容器中130℃で4時間攪拌した。反応後、反応液を炭酸水素ナトリウム水溶液中で中和し、目的物をクロロホルムで抽出し、抽出物をクロロ

17

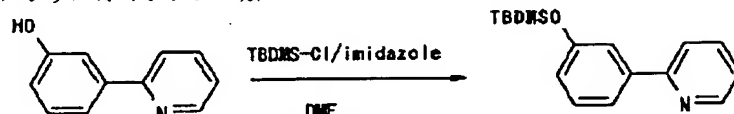
ホルム/ヘキサン溶液より結晶化させ、無色の結晶として2-(3-ヒドロキシフェニル)ピリジン(3-HO-PPy) 10.4 g (60.7 mmol)を得た。同定は¹H-NMRとCHN元素分析で行った。¹H NMR (270MHz, CDCl₃), ppm: 8.66(d, 1H), 7.76(t, 1H), 7.*

スキーム2



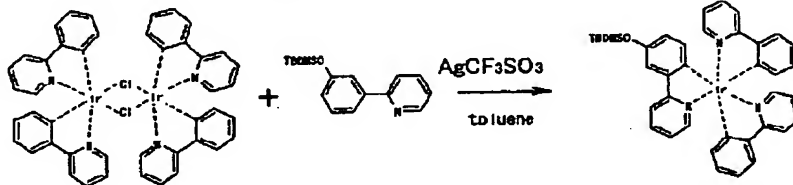
次いで3-HO-PPyの水酸基に常法に従いtert-ブチルジメチルクロシラン(TBDMS-Cl)を作用させ、水酸基をtert-ブチルジメチルシリル基で保護した。即ち下記スキーム(3)に示すように、3-HO-PPy 8.6 g (50.2 mmol)とイミダゾール 10.2 gとTBDMS-Cl 11.3 g (75.0 mmol)を200mlのN,N-ジメチルホルムアミドに溶解し、室温で4時間反応させた。反応液をシリカゲルカラムにて精製し、無色透明の液体として2-(3-tert-ブチルジメチルシリルオキシフェニル)ピリジン(3-SiO-PPy) 13.0 g (45.5 mmol)を得た。同定は¹H-NMRとCHN元素分析で行った。¹H NMR (270MHz, CDCl₃), ppm: 8.68(d, 1H), 7.74(t, 1H), 7.68(d, 1H), 7.58(d, 1H), 7.48(s, 1H), 7.32(t, 1H), 7.22(t, 1H), 6.89(d, 1H), 1.01(s, 9H), 0.24(s, 6H). E.A.: C 71.08, H 8.14, N 4.88. Calcd: C 71.53, H 8.12, N 4.91.

スキーム3



次いでこの3-SiO-PPyを、常法に従い合成したビス(μ-クロロ)テトラキス(2-フェニルピリジン)ジイリジウム(III) ([Ir(ppy)₂:Cl]₂)とトリフルオロメチルスルホン酸銀(I) (AgCF₃SO₃)の存在下に反応させた。即ち下記スキーム(4)に示すように、アルゴン気流下3-SiO-PPy 5.71 g (20.0 mmol)と[Ir(ppy)₂:Cl]₂ 5.37 g (5.0 mmol)の脱水トルエン懸濁液にAgCF₃SO₃を2.70 g加え、6時間還流した。反応液をシリカゲルカラムで精製した後、溶媒を留去し、黄色粉末として(2-(3-tert-ブチルジメチルシリルオキシフェニル)ピリジン)ビス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III) (Ir(PPy)₂:3-SiO-PPy) 1.69 g (2.52 mmol)を得た。同定は¹H-NMRとCHN元素分析で行った。¹H NMR (270MHz, CDCl₃), ppm: 7.87(d, 2H), 7.78(d, 1H), 7.6(m, 9H), 6.85(m, 10H), 6.63(d, 1H), 4.23(s, 1H). E.A.: C 58.64, H 3.74, N 6.17. Calcd: C 59.09, H 3.61, N 6.26.

スキーム4



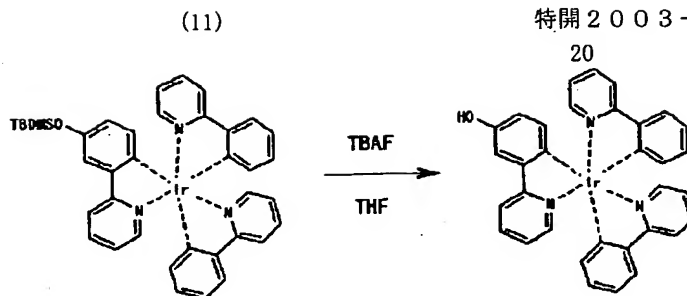
次いでIr(PPy)₂:3-SiO-PPyのシリル基を常法に従い加水分解した。即ちスキーム(5)に示すように、Ir(PPy)₂:3-SiO-PPy 2.00 g (2.55 mmol)のTHF溶液にテトラ-n-ブチルアンモニウムフルオライド(TBAF)の1M THF溶液5.1mlを加え、室温で30分間反応させた。反応液をシリカゲルカラムで精製した後、溶媒を留去し(2-(3-ヒドロキシフェニル)ピリジン)ビス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III) (Ir(PPy)₂:3-HO-PPy) 1.69 g (2.52 mmol)を得た。同定は¹H-NMRとCHN元素分析で行った。¹H NMR (270MHz, CDCl₃), ppm: 7.87(d, 2H), 7.78(d, 1H), 7.6(m, 9H), 6.85(m, 10H), 6.63(d, 1H), 4.23(s, 1H). E.A.: C 58.64, H 3.74, N 6.17. Calcd: C 59.09, H 3.61, N 6.26.

(Ir(PPy)₂:3-HO-PPy) 1.69 g (2.52 mmol)を得た。同定は¹H-NMRとCHN元素分析で行った。¹H NMR (270MHz, CDCl₃), ppm: 7.87(d, 2H), 7.78(d, 1H), 7.6(m, 9H), 6.85(m, 10H), 6.63(d, 1H), 4.23(s, 1H). E.A.: C 58.64, H 3.74, N 6.17. Calcd: C 59.09, H 3.61, N 6.26.

【0070】

【化15】

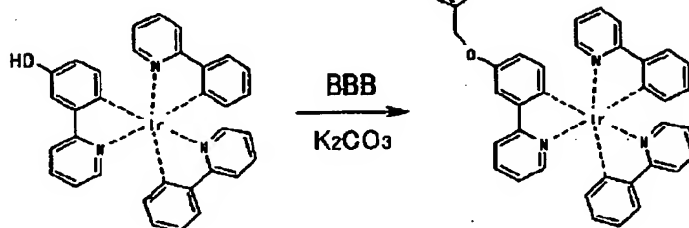
19
スキーム5



次に (2- (3- ((4-ブロモフェニル) メチルオキシ) フェニル) ピリジン) ビス (2-フェニルピリジン) イリジウム (III) (Ir (ppy)₂: (4-Br P-3-MeO-PPy)) を合成した。即ち、スキーム (6) に示すように Ir (ppy)₂: (3-HO-PPy) 0.34 g (0.5 mmol) を K₂CO₃

207.3 mg (1.5 mmol) を溶解した DMF 30 ml に溶解し、更にこれに 4-ブロモベンジルブromaid (BBB) 150 mg (0.6 mmol) を順に加えて室温で 8 時間攪拌した。次に希塩酸水溶液 500 ml とクロロホルム 100 ml を加えて激しく攪拌し、クロロホルム層を分取して硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧して溶媒を留去した。得られた黄色の残渣をジクロ*20

スキーム6



次に (2- (3- ((4-ジクロロメチルシリルフェニル) メチルオキシ) フェニル) ピリジン) ビス (2-フェニルピリジン) イリジウム (III) (Ir (ppy)₂: (4-DCMPS-3-MeO-PPy)) を合成した。即ち下記スキーム (7) に示すように、マグネシウム 3.6 mg (0.15 mmol) とジエチルエーテル 50 ml を入れてよく攪拌し、そこに Ir (ppy)₂: (4-Br P-3-MeO-PPy) 114 mg (0.135 mmol) のジエチルエーテル溶液 15 ml を滴下して 12 時間攪拌した。次にジエチルエーテル 100 ml に溶解したメチルトリクロロシラン 149 mg (1 mmol) 溶液を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後 12 時間還流し、冷却後にヘキサン 200 ml を加えて精製した塩を濾別し、濾液をロータリーエバポレータで濃縮した。得られた固体を少量のジクロロメタンに

*ロメタンに溶解し、ジクロロメタンを溶出液とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで薄黄色の主生成物を分取した。この溶液を減圧して濃縮後、少量のヘキサンを加えて -20℃ に冷却し、目的とする Ir (ppy)₂: (4-Br P-3-MeO-PPy) 282 mg

(0.335 mmol) を薄黄色結晶として得た。同定は ¹H-NMR と CHN 元素分析で行った。¹H NMR (270 MHz, CDCl₃), ppm: 7.86 (d, 2H), 7.76 (d, 1H), 7.6 (m, 9H), 7.47 (d, 2H), 7.21 (d, 2H), 6.85 (m, 10H), 6.63 (d, 1H), 3.31 (t, 2H), E.A.: C 56.86, H 3.96, N 4.91, Calcd: C 57.00, H 3.83, N 4.99.

【0071】

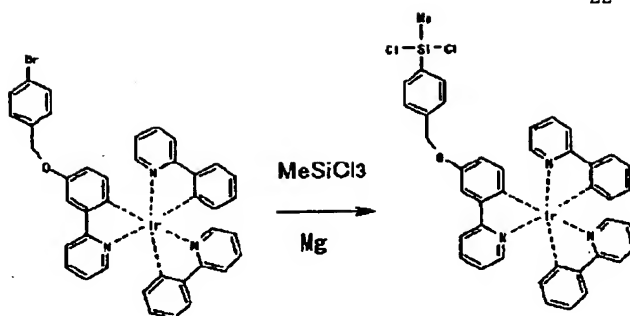
【化16】

溶解してシリカゲルカラムに加え、まずジクロロメタンを流して溶出した不純物を除いた。引き続きジクロロメタン/酢酸エチルの混合溶媒を流すと薄黄色の錯体が溶出した。これを回収して減圧乾燥し、ジクロロメタン/ヘキサン混合溶液から -20℃ で再結晶することにより Ir (ppy)₂: (4-DCMPS-3-MeO-PPy) 57 mg (0.065 mmol) を薄黄色の固体として得た。同定は ¹H-NMR と CHN 元素分析で行った。¹H NMR (270 MHz, CDCl₃), ppm: 7.86 (d, 2H), 7.76 (d, 1H), 7.6 (m, 9H), 7.46 (d, 2H), 7.22 (d, 2H), 6.85 (m, 10H), 6.63 (d, 1H), 3.31 (t, 2H), E.A.: C 56.25, H 3.93, N 4.77, Calcd: C 56.16, H 4.02, N 4.79.

【0072】

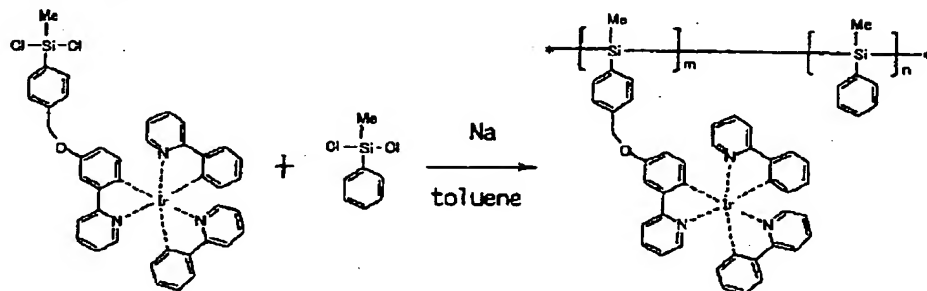
【化17】

スキーム7



(実施例1-2) Ir(ppy)₂:(4-DCMPs-3-MeO-PPy)とジクロロメチルフェニルシラン(DCMPs)の共重合体の重合
 常法に従い、Ir(ppy)₂:(4-DCMPs-3-MeO-PPy)とDCMPsの共重合体を重合した。即ち下記スキーム(8)に示すように、ナトリウム230mg(10mmol)とトルエン20mlを入れて加熱還流してよく攪拌した。そこにIr(ppy)₂:(4-DCMPs-3-MeO-PPy)35mg(0.04mmol)とDCMPs765mg(4mmol)のトルエン溶液10mlを滴下した。滴下終了後60時*

スキーム8



(実施例1-3) まず、実施例1-2で得られた発光性ポリシランをジクロロエタン溶解し、1質量%の溶液を調整した。有機洗浄、UVオゾン処理したITO付ガラス基板上に回転数1000回転でスピンコートすることで厚み100nmの発光層を形成した。これを十分に真空中で乾燥させ、最後に真空蒸着法によってCaを30nm、Alを100nm形成した。この素子は高純度窒素が満たされたグローブボックス内でガラスと紫外線硬化樹脂を使って封止した。この有機EL素子のITO側にプラス、Al側にマイナスの10Vの電圧を印加したところ、520nmの波長ピークを持つ緑色の発光が観測された。発光スペクトルの形から発光性単位からの発光であることを確認した。外部発光量子効率としては約2%であった。

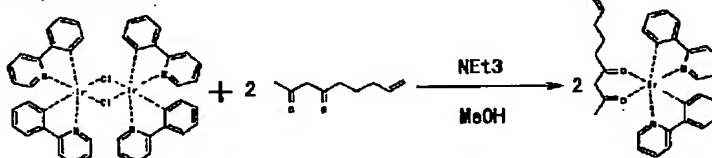
(実施例2-1) ジクロロメチルフェニルシラン誘導体:(9-(4-ジクロロメチルシリルフェニル)メチルオキシ)ノナン-2,4-ジオナートビス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)の合成

* 間還流し、冷却後にヘキサン20mlとメタノール20mlの混合液を加え1時間攪拌した。希塩酸水溶液100mlを加え、溶媒層を分取して硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧して溶媒を留去した。得られた薄黄色の残渣をアセトンで洗浄し、真空乾燥後目的とする共重合体58mgを得た。同定はIr元素分析、GPCで行った。
 E.A.: Ir 0.06, GPC(THF, polystyrene standard): Mw 9800, Mw/Mn=2.11
 [0073]
 [化18]

下記スキーム(9)に示すように、常法に従い合成した[Ir(ppy)₂:Cl]₂と、公知の方法(H. Gerlach et al., Helv. Chim. Acta, 60, 638 (1977))により合成した8-ノネン-2,4-ジオンを反応させて(8-ノネン-2,4-ジオナート)ビス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)(Ir(ppy)₂:(1-Bu-a-c-a-c))を合成した。即ち、[Ir(ppy)₂:Cl]₂261mg(0.24mmol)を30mlの窒素ガスで脱気したメタノール中に懸濁させ、8-ノネン-2,4-ジオン87mg(0.56mmol)とトリエチルアミン(NEt₃)756mg(0.75mmol)を加えて油浴上で3時間加熱還流させた。得られた薄黄色の反応液を室温にまで冷却し、ロータリーエバポレータで濃縮した。次に希塩酸水溶液200mlとクロロホルム50mlを加えて激しく攪拌し、クロロホルム層を分取して硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧して溶媒を留去した。得られた黄色の残渣をジクロロメタンに溶解し、ジクロロメタンを溶出液とするシリ

カゲルカラムクロマトグラフィーで薄黄色の主生成物を分取した。この溶液を減圧して濃縮後、少量のヘキサンを加えて -20°C に冷却し、目的とするIr(pppy)₂(1-Bu-aacac) 270mg (0.41mmol)を薄黄色結晶として得た。同定は¹H-NMRとCHN元素分析で行った。¹H NMR (270MHz, CDCl₃): ppm 8.49 (d, 2H), 7.83 (t, 2H), 7.70 (m, 2H), 7.54 *

スキーム9



次に(9-ヒドロキシ-2,4-ノナンジオナート)ビス(2-フェニルピリジン)イリジウム(Ir(pppy)₂[1-(OH-Bu)-aacac])を合成した。即ち下記スキーム(10)に示すようにIr(pppy)₂(1-Bu-aacac) 167mg (0.26mmol)をTHF 10mlに溶解し、これに9-ボラビシクロ[3.3.1]ノナン(9-BBN)の0.5M 20

THF溶液1.0ml (0.5mmol)を滴下した。この溶液を25分間加熱還流した後、得られた反応混合物に3M NaOH水溶液0.2ml (0.60mmol)と35% H₂O₂溶液0.060ml (0.62mmol)を順に加えて室温で12時間攪拌した。次に20mlの水を加えてロータリーエボレータで濃縮し、クロロホルムを加えてよく振盪した後、有機層を減圧乾固した。得られた黄色固体を少量のジクロロメタンに溶解してシリカゲルカラムに加え、まずジクロロメタンを流して溶出した不純物を除いた。引き続きジクロロメタン/酢酸エチルの1:1混合溶媒を流すと薄黄色の錯体が溶出した。これを回収して減圧乾燥し、ジクロロメタン/ヘキサン混合溶液から -20°C で再結晶することによりIr(pppy)₂[1-(OH-Bu)-aacac] 23mg (0.034mmol)を薄黄色の固体として得た。同定は¹H-NMRとCHN元素分析で行った。¹H NMR (270MHz, CDCl₃): ppm 8.50 (d, 2H), 7.82 (t, 2H), 7.72 (t, 2H), 7.55 (t, 2H), 7.12 (t, 2H), 6.81 (t, 2H), 6.69 (t, 2H), 6.31 (d, 1H), 6.26 (d, 1H), 5.19 (s, 1H), 3.44 (t, 2H), 1.98 (t, 2H), 1.79 (s, 3H), 1.34 (m, 4H), 1.05 (m, 2H). E.A.: C 55.76; H 4.71; N 4.19, Calcd: C 55.42; H 4.65; N 4.17.

【0075】

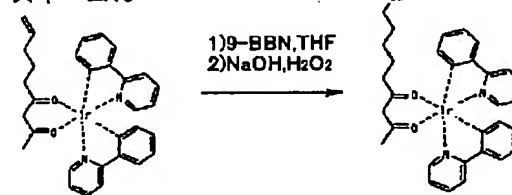
【化20】

*(t, 2H), 7.10 (m, 2H), 6.80 (t, 2H), 6.68 (m, 2H), 6.35 (d, 1H), 6.25 (d, 1H), 5.61 (m, 1H), 5.19 (s, 1H), 4.86 (m, 2H), 1.99 (t, 2H), 1.79 (s, 3H), 1.72 (m, 2H), 1.38 (m, 2H). E.A.: C 55.84, H 4.32, N 3.97, Calcd: C 56.95, H 4.47, N 4.28.

【0074】

【化19】

スキーム10



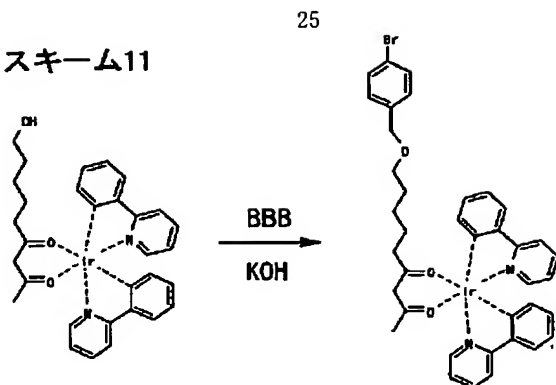
次に(9-(4-ブロモフェニル)メチルオキシ-2,4-ノナンジオナート)ビス(2-フェニルピリジン)イリジウム(Ir(pppy)₂[4-BrP-MeO-aacac])を合成した。即ち下記スキーム(11)に示すように、Ir(pppy)₂[1-(OH-Bu)-aacac] 114mg (0.169mmol)をKOH 28mg (0.5mmol)を溶解したDMSO 10mlに溶解し、更にこれにBBB 50mg (0.2mmol)を順に加えて室温で6時間攪拌した。次に希塩酸水溶液200mlとクロロホルム50mlを加えて激しく攪拌し、クロロホルム層を分取して硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧して溶媒を留去した。得られた黄色の残渣をジクロロメタンに溶解し、ジクロロメタンを溶出液とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで薄黄色の主生成物を分取した。この溶液を減圧して濃縮後、少量のヘキサンを加えて -20°C に冷却し、目的とするIr(pppy)₂[4-BrP-MeO-aacac] 114mg (0.135mmol)を薄黄色結晶として得た。同定は¹H-NMRとCHN元素分析で行った。

¹H NMR (270MHz, CDCl₃): ppm 8.50 (d, 2H), 7.82 (t, 2H), 7.72 (t, 2H), 7.55 (t, 2H), 7.47 (d, 2H), 7.21 (d, 2H), 7.12 (t, 2H), 6.81 (t, 2H), 6.69 (t, 2H), 6.31 (d, 1H), 6.26 (d, 1H), 5.19 (s, 1H), 4.40 (s, 2H), 3.31 (t, 2H), 1.98 (t, 2H), 1.79 (s, 3H), 1.34 (m, 2H), 1.22 (m, 2H), 1.04 (m, 2H). E.A.: C 54.24; H 4.78; N 3.35, Calcd: C 54.09; H 4.66; N 3.32.

【0076】

【化21】

スキーム11



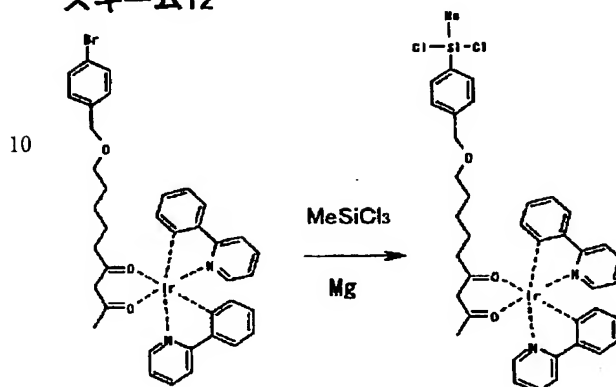
次に(9-(4-ジクロロメチルシリルフェニル)メチルオキシ-2,4-ノナンジオナート)ビス(2-フェニルピリジン)イリジウム(Ir(ppy):[4-DCMPS-MeO-acac])を合成した。即ち下記スキーム(12)に示すように、マグネシウム3.6mg(0.15mmol)とジエチルエーテル50mlを入れてよく攪拌し、そこに先と同様にして合成したIr(ppy):[4-BrP-MeO-acac]114mg(0.135mmol)のジエチルエーテル溶液10mlを滴下して12時間攪拌した。次にジエチルエーテル100mlに溶解したメチルトリクロロシラン149mg(1mmol)溶液を2時間かけて滴下した。滴下終了後12時間還流し、冷却後にヘキサン200mlを加えて精製した塩を濾別し、濾液をロータリーエバポレータで濃縮した。得られた固体を少量のジクロロメタンに溶解してシリカゲルカラムに加え、まずジクロロメタンを流して溶出した不純物を除いた。引き続きジクロロメタン/酢酸エチルの混合溶媒を流すと薄黄色の錯体が溶出した。これを回収して減圧乾燥し、ジクロロメタン/ヘキサン混合溶液から-20℃で再結晶することによりIr(ppy):[4-DCMPS-MeO-acac]77mg(0.088mmol)を薄黄色の固体として得た。同定は¹H-NMRとCHN元素分析で行った。¹H-NMR(270MHz, CDCl₃): ppm 8.50(d, 2H), 7.82(t, 2H), 7.72(t, 2H), 7.55(t, 2H), 7.46(d, 2H), 7.22(d, 2H), 7.12(t, 2H), 6.81(t, 2H), 6.69(t, 2H), 6.31(d, 1H), 6.26(d, 1H), 5.19(s, 1H), 4.40(s, 2H), 3.31(t, 2H), 1.98(t, 2H), 1.79

(s, 3H), 1.34(m, 2H), 1.22(m, 2H), 1.04(m, 2H). E.A.: C 53.44; H 4.91; N 3.31, Calcd: C 53.35; H 4.82; N 3.19.

【0077】

【化22】

スキーム12

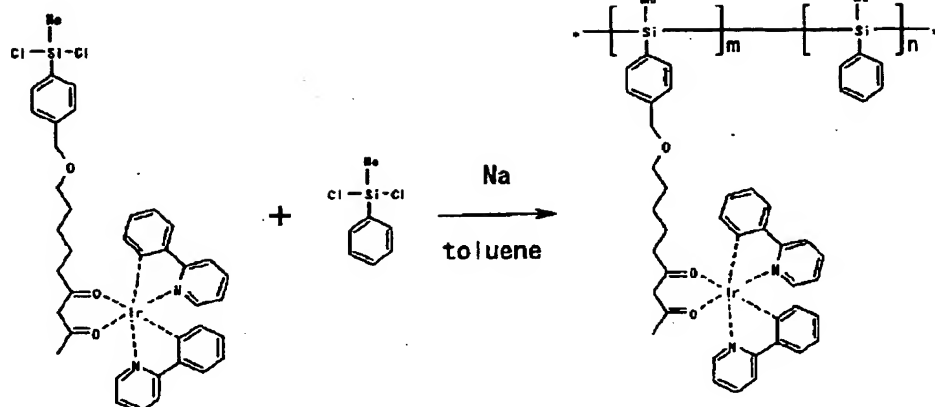


(実施例2-2) Ir(ppy):[4-DCMPS-MeO-acac]とDCMPSの共重合体の重合
 下記スキーム(13)に示すように、Ir(ppy):[4-DCMPS-MeO-acac]とDCMPSの共重合体を重合した。即ち、ナトリウム230mg(10mmol)とトルエン20mlを入れて加熱還流してよく攪拌した。そこに先に同様にして合成したIr(ppy):[4-DCMPS-MeO-acac]32mg(0.04mmol)とDCMPS 765mg(4mmol)のトルエン溶液10mlを滴下した。滴下終了後60時間還流し、冷却後にヘキサン20mlとメタノール20mlの混合液を加え1時間攪拌した。希塩酸水溶液100mlを加え、溶媒層を分取して硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧して溶媒を留去した。得られた薄黄色の残渣をアセトンで洗浄し、真空乾燥後目的とする共重合体66mgを得た。同定はIr元素分析、GPCで行った。E.A.: Ir0.04, GPC(THF, polystyrene standard): Mw 10800, Mw/Mn=1.89

【0078】

【化23】

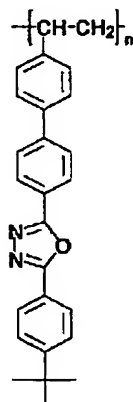
スキーム13



(実施例2-3) 発光層の電子輸送性の改善と発光層へのホール注入改善を目的に、導電性高分子層の挿入と電子輸送性化合物の発光層への混合を行った。まず、ITO付ガラス基板上に導電性高分子PEDT/PPSをスピンコート法で50nmの厚みに形成し約180℃で乾燥させた。次に、実施例2-2で得られた燐光性ポリシラン70質量%と、特開平10-1665号公報に開示されている方法に従って合成した下記式(7)で表される電子輸送性高分子であるポリPBD30質量%をジクロロエタンに溶解し溶液(1質量%)を調整した。これをスピンコート法でPEDT/PPSの上に厚み100nmで成膜した。真空中で十分に乾燥後、最後に真空蒸着法によってCaを30nm、Alを100nm形成した。この素子は封止した後、特性を測定した。有機EL素子のITO側にプラス、Al側にマイナスの5Vの電圧を印加したところ、520nmの波長ピークを持つ緑色で200cd/m²の輝度が観測された。燐光性単位からの発光であることを確認した。外部発光量子効率としては6%の値が得られ、従来の蛍光発光の高分子EL素子での値を超えることができた。

【0079】

【化24】



(7)

(実施例3-1) ジクロロメチルフェニルシラン誘導体：[5-(4-ジクロロメチルシリルフェニル)メチルオキシメチル]-ピコリナート]ビス[2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリジン]イリジウム(III)の合成

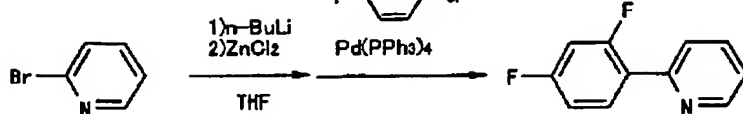
下記スキーム(14)に示すように、常法に従い2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリジン(2,4-F-ppy)を合成した。即ち、アルゴン気流下において2-ブロモピリジン8.69g(55.0mmol)を脱水テトラヒドロフラン200mlに溶解して-78℃まで冷却し、1.6M n-ブチルリチウムのヘキサン溶液38.7ml(61.9mmol)を30分かけて滴下した。滴下後、さらに塩化亜鉛7.5g(55.0mmol)を脱水テトラヒドロフラン50mlに溶解した溶液を30分かけて滴下した。滴下後、0℃までゆっくりと昇温し、1-ブロモ-2,4-ジフルオロベンゼン9.65g(55.0mmol)とテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)2.31g(2.0mmol)を加え、還流下に6時間攪拌した後、反応液に飽和食塩水200mlを加えジエチルエーテルで抽出した。抽出液を乾燥後、濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム/ヘキサン)で精製することにより、2,4-F-ppy 6.00g(31.4mmol)を無色透明のオイルとして得た。同定は¹H-NMRとCHN元素分析で行った。

¹H NMR(270MHz, CDCl₃), ppm: 8.71(d, 1H), 8.00(td, 1H), 7.8-7.7(m, 2H), 7.3-7.2(1H), 7.1-6.8(m, 2H). E.A.: C 68.98, H 3.80, N 7.31, Calcd: C 69.11, H 3.69, N 7.33

【0080】

【化25】

スキーム14



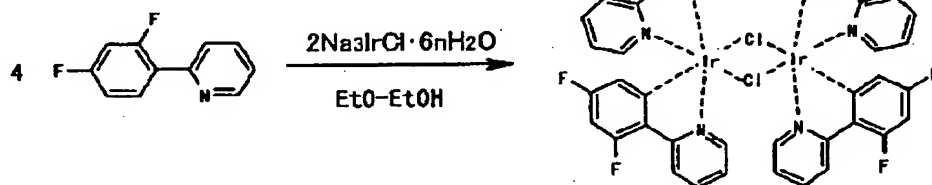
次いで、下記スキーム(15)に示すように、この2, 4-F-ppyとヘキサクロイリジウム(III)酸ナトリウムn水和物を反応させることによりビス(μ-クロロ)テトラキス[2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリジン]ジイリジウム(III) ([Ir(2, 4-F-ppy)₂Cl]₂)を合成した。即ち、2, 4-F-ppy 0.96g (5.0mmol)とヘキサクロイリジウム(III)酸ナトリウムn水和物1.00gを2-エトキシエタノール:水=3:1(体積比)の混合溶媒40mlに溶解し、30分間アルゴンガスを吹き込んだ後、還流下に5時間撹拌した。生じた沈*

*殿を濾取し、エタノールと少量のアセトンで洗浄し、真空下で5時間乾燥することにより、[Ir(2, 4-F-ppy)₂Cl]₂ 0.79g (0.65mmol)を黄色粉末として得た。同定は¹H-NMRとCHN元素分析で行った。¹H NMR(270MHz, CDCl₃), ppm: 9.12(d, 4H), 8.31(d, 4H), 7.83(dd, 4H), 6.82(dd, 4H), 6.34(ddd, 4H), 5.29(dd, 4H). E.A.: C 43.39, H 2.03, N 4.55, Calcd: C 43.46, H 1.99, N 4.61.

【0081】

【化26】

スキーム15



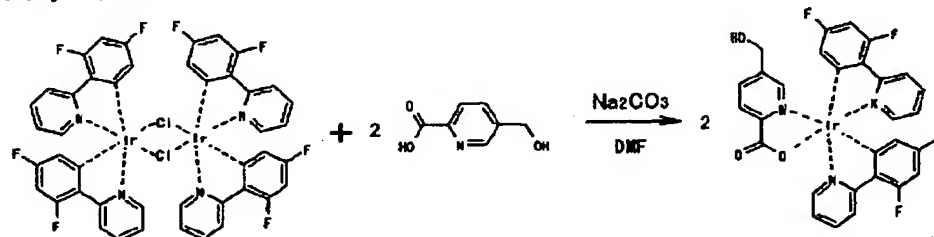
次いで(5-(ヒドロキシメチル)ピコリナート)ビス(2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリジナート)イリジウム(III) (Ir(2, 4-F-ppy)₂(5-HO-pic))を合成した。即ち下記スキーム(16)に示すように、[Ir(2, 4-F-ppy)₂Cl]₂ 121.6mg (0.1mmol)、5-ヒドロキシメチルピコリン酸45.9mg (0.3mmol)、炭酸ナトリウム106.0mg (1.0mmol)にアルゴン気流下において脱水N,N-ジメチルホルムアミド10mlを加え、80℃で2時間撹拌した。反応液に50mlの水を加えた後、酢酸エチルで抽出した。その溶液を硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(メタノール:クロ※

※ロホルム=1:19(体積比))で精製した。さらにそれをヘキサン/クロロホルムより再結晶することにより黄色の結晶としてIr(2, 4-F-ppy)₂(5-HO-pic) 108.7mgを得た。同定は¹H-NMRとCHN元素分析で行った。¹H-NMR(270MHz, DMSO-d₆), ppm: 8.54(d, 1H), 8.3-8.2(m, 2H), 8.1-8.0(m, 4H), 7.70(s, 1H), 7.61(d, 1H), 7.49(d, 1H), 7.32(dd, 1H), 6.9-6.7(m, 2H), 5.71(dd, 1H), 5.46(dd, 1H), 5.42(t, 1H), 4.49(d, 2H). E.A.: C 48.05, H 2.54, N 5.86. Calcd: C 48.06, H 2.50, N 5.80.

【0082】

【化27】

スキーム16

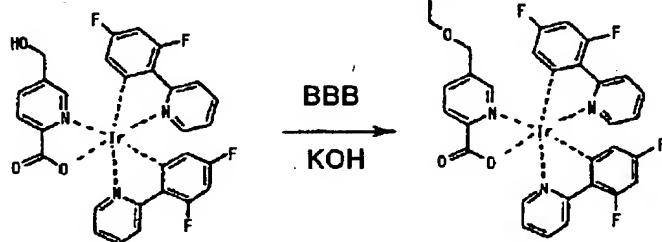


次に(5-(4-ブロモフェニルメチルオキシメチル)ピコリナート)ビス(2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリジナート)イリジウム(III) (Ir(2, 4-F-ppy)₂(4-BrP-MeO-pic))

ル)ピリジナート)イリジウム(III) (Ir(2, 4-F-ppy)₂(4-BrP-MeO-pic))

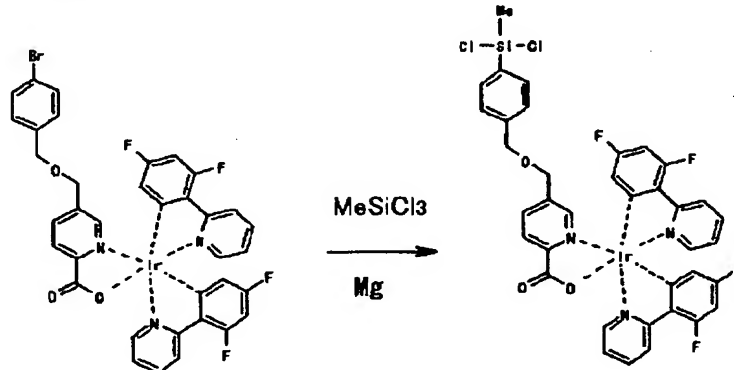
を合成した。即ちスキーム(17)に示すようにIr(2, 4-F-ppy)₂(5-HO-pic) 0.11 g (0.15 mmol) をKOH 28 mg (0.5 mmol) を溶解したDMSO 10 ml に溶解し、更にこれにBBB 50 mg (0.2 mmol) を順に加えて室温で8時間攪拌した。次に希塩酸水溶液200 ml とクロロホルム50 ml を加えて激しく攪拌し、クロロホルム層を分取して硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧して溶媒を留去した。得られた黄色の残渣をジクロロメタンに溶解し、ジクロロメタンを溶出液とするシリカゲルカラムクロマトグラフィーで薄黄色の主生成物を分取した。この溶液を減圧して濃縮後、少量のヘキサンを加*

スキーム17



次に(5-(4-ジクロロメチルシリルフェニルメチルオキシメチル)ピコリナート)ビス(2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリジナート)イリジウム(III)(Ir(2, 4-F-ppy)₂(4-DCMPs-MeO-pic))を合成した。即ち下記スキーム(18)に示すように、マグネシウム3.6 mg (0.15 mmol) とジエチルエーテル50 ml を入れてよく攪拌し、そこにIr(2, 4-F-ppy)₂(4-BrP-MeO-pic) 114 mg (0.135 mmol) のジエチルエーテル溶液15 ml を滴下して12時間攪拌した。次にジエチルエーテル100 ml に溶解したメチルトリクロロシラン149 mg (1 mmol) 溶液を2時間かけて滴下した。滴下終了後12時間還流し、冷却後にヘキサン200 ml を加えて精製した塩を濾別し、濾液をロータリーエバポレータで濃縮した。得られた固体を少量のジクロロメタンに溶解してシリカゲル*

スキーム18



*えて-20℃に冷却し、目的とするIr(2, 4-F-ppy)₂(4-BrP-MeO-pic) 44.8 mg (0.05 mmol) を薄黄色結晶として得た。同定は¹H-NMRとCHN元素分析で行った。¹H-NMR(270MHz, DMSO-d₆), ppm: 8.54(d, 1H), 8.3-8.2(m, 2H), 8.1-8.0(m, 4H), 7.70(s, 1H), 7.61(d, 1H), 7.49(dd, 1H), 7.47(m, 2H), 7.21(m, 2H), 7.32(d, 1H), 6.9-6.7(m, 2H), 5.71(dd, 1H), 5.46(dd, 1H), 4.90(s, 2H), 3.11(s, 2H). E.A.: C 48.18, H 2.94, N 4.73, Calcd: C 48.22, H 2.92, N 4.69

【0083】

【化28】

※ルカラムに加え、まずジクロロメタンを流して溶出した不純物を除いた。引き続きジクロロメタン/酢酸エチルの混合溶媒を流すと薄黄色の錯体が溶出した。これを回収して減圧乾燥し、ジクロロメタン/ヘキサン混合溶液から-20℃で再結晶することによりIr(2, 4-F-ppy)₂(4-DCMPs-MeO-pic) 57 mg (0.065 mmol) を薄黄色の固体として得た。同定は¹H-NMRとCHN元素分析で行った。¹H-NMR(270MHz, DMSO-d₆), ppm: 8.54(d, 1H), 8.3-8.2(m, 2H), 8.1-8.0(m, 4H), 7.70(s, 1H), 7.61(d, 1H), 7.49(dd, 1H), 7.46(m, 2H), 7.22(m, 2H), 7.32(dd, 1H), 6.9-6.7(m, 2H), 5.71(dd, 1H), 5.46(dd, 1H), 4.90(s, 2H), 3.11(s, 2H). E.A.: C 47.81, H 3.11, N 4.48. Calcd: C 47.74, H 3.14, N 4.51.

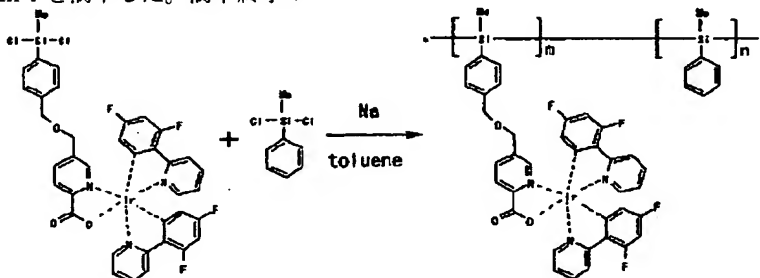
【0084】

【化29】

(実施例3-2) Ir (2, 4-F-ppy): (4-DCMPS-MeO-pic) と DCMPS の共重合体の重合

Ir (2, 4-F-ppy): (4-DCMPS-MeO-pic) と DCMPS の共重合体を重合した。即ち下記スキーム (19) に示すように、ナトリウム 230 mg (10 mmol) とトルエン 20 ml を入れて加熱還流してよく攪拌した。そこに Ir (2, 4-F-ppy): (4-DCMPS-MeO-pic) 35 mg (0.04 mmol) と DCMPS 765 mg (4 mmol) のトルエン溶液 10 ml を滴下した。滴下終了*

スキーム19



(実施例3-3) 実施例2-3と同様に、洗浄したITO付ガラス基板上にPEDT/PPSまで形成した。その上に実施例3-2で得られた燐光性ポリシラン70質量%と下記式(8)で示されるオキサジアゾール誘導体OXD-7(日本シイベルヘグナー(株)製)30質量%を混合したジクロロエタン溶液(1質量%)を調整し、※

* 後60時間還流し、冷却後にヘキサン20mlとメタノール20mlの混合液を加え1時間攪拌した。希塩酸水溶液100mlを加え、溶媒層を分取して硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧して溶媒を留去した。得られた薄黄色の残渣をアセトンで洗浄し、真空乾燥後、目的とする共重合体73mgを得た。同定はIr元素分析、GPCで行った。E.A.: Ir 0.03, GPC(THF, polystyrene standard): Mw 8900, Mw/Mn=2.45

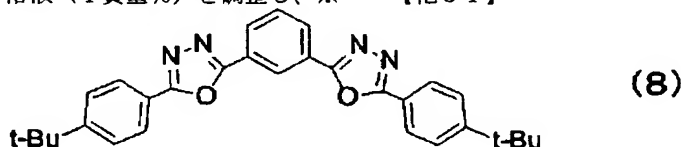
【0085】

【化30】

※ スピンコートした。十分に乾燥後、電極Ca(10nm)/Al(150nm)を形成した。封止後、特性を測定した。燐光単位からの発光である青色発光が観測され、外部量子効率として、5%の値が得られた。

【0086】

【化31】



(8)

【発明の効果】本発明の燐光発光性高分子化合物は、シリコン系高分子の高分子鎖に燐光発光性の化学構造単位を導入していることから、安定で、超高効率の燐光発光を有し、特に青色の超高効率の燐光発光を可能とする。★

★ また、本発明の有機EL素子は、溶液から湿式法で大面積化が可能であり、発光効率が高く、長寿命であることから、大型の情報表示ディスプレイや照明機器等の装置として好ましく使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 白根 浩朗

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号
昭和電工株式会社総合研究所内

(72)発明者 蒲池 元昭

千葉県千葉市緑区大野台1丁目1番1号
昭和電工株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 AB11 AB18 DB03

FA01

4J035 JA01 LB20